

# 蒙绣菊素的结构

谢海辉 魏孝义 韦壁瑜

(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

## The Structure of Spiaramongolin

XIE Hai-Hui WEI Xiao-Yi WEI Bi-Yu

(South China Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

**Key words** *Spiraea*, *S. mongolica*, Spiaramongolin

**关键词** 绣线菊属, 蒙古绣线菊, 蒙绣菊素

**分类号** Q946

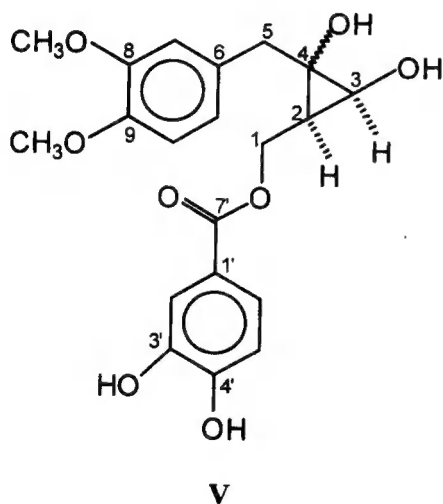
蒙古绣线菊 (*Spiraea mongolica* Maxim.) 系蔷薇科绣线菊属植物, 分布于我国西北地区, 是一种民间药。性温, 味微甘, 有生津止渴、治腹水的功效 (青海省生物研究所等, 1972)。化学成分未见报道。为探讨其入药的化学基础, 我们研究了它的化学成分, 从中分离出  $\beta$ -谷甾醇、白桦酯醇、白桦脂酸、白桦酯酸-3, 5-二羟基肉桂酸酯、胡萝卜甙 (谢海辉等, 1994) 及一个具有三元结构的新化合物—蒙绣菊素 (V)。本文主要报道 V 的结构鉴定。

---

1997-08-14 收稿, 1998-01-21 接受发表

表 1 化合物 V 的  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 数据

Table 1 $^1\text{H}$ NMR and $^{13}\text{C}$ NMR data of compound V in pyridine- $d_5$ (8)		
Carbon	$^1\text{H}$ NMR	$^{13}\text{C}$ NMR
1	3.71 (1H, dd, $J_1=10.5, J_2=8.5\text{Hz}$ ) 4.19 (1H, dd)	68.1 t
2	3.33 (1H, m)	47.6 d
3	5.68 (1H, d, $J=9.5\text{Hz}$ )	71.3 d
4		77.6 s
5	3.96 (1H, d, $J=12.5\text{Hz}$ ) 4.14 (1H, d)	42.3 t
6		127.9 s
7	7.30 (1H, d, $J=2.0\text{Hz}$ )	111.0 d
8		147.0 s <sup>a)</sup>
9		147.7 s <sup>a)</sup>
10	7.23 (1H, d, $J=8.0\text{Hz}$ )	116.2 d
11	7.13 (1H, dd, $J_1=2.0, J_2=8.0\text{Hz}$ )	119.9 d
1'		135.4 s
2'	7.73 (1H, d, $J=2.0\text{Hz}$ )	116.3 d
3'		148.3 s <sup>a)</sup>
4'		148.6 s <sup>a)</sup>
5'	7.29 (1H, d, $J=8.0\text{Hz}$ )	116.2 d
6'	7.61 (1H, dd, $J_1=2.0, J_2=8.0\text{Hz}$ )	125.13 d
7'		179.2 s
8-OCH <sub>3</sub>	3.88 (3H, s)	55.9 q
9-OCH <sub>3</sub>	3.74 (3H, s)	55.6 q

<sup>a)</sup>Chemical shifts may be interchangeable

## 化合物 V 从 EIMS 给出的分子离子峰

$M^+ 390$ 、 $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 等光谱可推出其分子式  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$ 。IR 给出  $3460$ 、 $3305\text{cm}^{-1}$  (OH),  $1757$ 、 $1246$ 、 $1192\text{cm}^{-1}$  (酯基),  $1604$ 、 $1516$ 、 $1454\text{cm}^{-1}$  (芳环) 的吸收峰;  $^1\text{H}$  NMR 谱给出 6 个芳环质子 ( $\delta$  7.73~7.13)、2 个与不饱和碳相连的甲氧基质子 ( $\delta$  3.88, 3.74) 信号;  $^{13}\text{C}$  NMR 谱给出 20 个碳信号, 其中一个酯基碳 ( $\delta$  179.2), 12 个芳香碳 ( $\delta$  148.6~111.0), 2 个甲氧基碳 ( $\delta$  55.9, 55.6); 其 DEPT 谱表明这 20 个碳中有 2 个甲基, 2 个亚甲基, 8 个次甲基和 8 个季碳。在  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 和  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR 谱中,  $\delta$  7.61 (1H, dd, H-6') 质子与  $\delta$  7.73 (1H, d, H-2')、7.29 (1H, d, H-5') 2 个质子偶合 ( $J=2.0, 8.0\text{Hz}$ ),  $\delta$  7.13 (1H, dd, H-11) 质子与  $\delta$  7.30 (1H, d, H-7)、7.23 (1H,

d, H-10) 2 个质子偶合 ( $J=2.0, 8.0\text{Hz}$ ), 说明有 2 个 1、3、4 位取代的芳环;  $\delta$  3.96 (1H, d, H-5) 质子与  $\delta$  4.14 (1H, d, H-5) 质子同碳, 为一孤立的亚甲基;  $\delta$  3.71 (1H, dd, H-1)、4.19 (1H, dd, H-1) 2 个同碳质子与  $\delta$  3.33 (1H, m, H-2) 质子相互偶合, 后者又与  $\delta$  5.68 (1H, d, H-3) 质子偶合, 据此可推断有一个  $-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-$  结构存在。从不饱和度看, 2 个芳环和 1 个酯基只占去 10 个不饱和度中的 9 个, 提示还有一个环状结构。根据 1、2、3、4 位碳的化学位移值, 可推出苯甲酰氧基是接在 1 位碳上, 2、3、4 位碳形成三元环。三元环上 H-2、3 的偶合常数  $J=9.5\text{Hz}$ , 说明该 2 个质子为 cis 构型 (Zheng *et al*, 1990); 碳 4 的构型从 NOE 差谱和 NOESY 还难以确定。2 个甲氧基和羟基的取代位置可由 EIMS 碎片峰及与相关化合物的光谱数据对照而确定。化合物 V 的乙酰化物,  $^1\text{H}$  NMR 谱出现 3

个乙酰基质子 ( $\delta$ 2.28, 2.16, 1.82) 吸收峰。根据上述分析, 我们确定化合物 V 的结构为 1-(3', 4'-二羟基)-苯甲酰氧基-5-(8, 9-二甲氧基)-苯基-2, 3, 4-环-戊-3, 4-二醇, 是一新的天然产物。 $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 数据见表 1。

## 实验部分

植物材料采自甘肃省天祝县, 由本所林有润研究员鉴定。

MD-S<sub>2</sub> 显微熔点仪, 温度未校正; Beckerman DU-7 紫外分光光度计; Perkin-Elmer 343 旋光仪; Analect RFX-65 红外光谱仪, KBr 压片; Finnigan Incos 50 色质联用仪; Bruker AM-400 核磁共振仪, TMS 为内标, Pyridine-d<sub>5</sub> 为溶剂。

蒙古绣线菊地上部干粉 2.9 kg, 用 95% EtOH 室温浸提 3 次, 减压回收 EtOH 后依次用 Petrol 和 EtOAc 萃取, 回收溶剂得 EtOAc 萃取物 22.5g。进行硅胶柱层析, 以  $\text{CHCl}_3$ -MeOH 梯度洗脱, 检查合并为 7 个部分。E 部分用 EtOAc 热溶, 冷却后析出淡黄色沉淀, 沉淀用无水 EtOH 结晶得化合物 V (100mg, 0.0035%)。

**蒙绣菊素 (V, Spiramogolin)**  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , 无色棱晶 (EtOH), mp 194~196℃。  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +70.7^\circ$  (MeOH, c 0.3);  $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (lgε): 210 (4.53), 228 (sh), 282 (4.00); EIMS (70eV, m/z (%): 390[M<sup>+</sup>] (12), 372[M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (2), 354 (0.6), 253 (1), 153 (17), 151 (3), 137 (100);  $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3460, 3305, 2970, 1757, 1604, 1516, 1454, 1246, 1192, 1028, 862. 其乙酰化物, EIMS m/z (%): 474[M-42]<sup>+</sup> (2), 432[M-42-42]<sup>+</sup> (1), 372 (2), 354 (6), 153 (7), 151 (4), 137 (56), 43 (100);  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ): 8.55 (1H, d, H-2'), 7.46~7.16 (4H, m, H-5', 6', 7, 10), 7.00 (1H, dd, H-11), 4.50, 3.66 (各 1H, dd, H-1), 4.09, 3.84 (各 1H, d, H-5), 3.74, 3.71 (各 3H, s,  $\text{OCH}_3$ - $\text{OCH}_3$ -8, 9), 3.15 (1H, m, H-2), 2.28, 2.16, 1.82 (各 2H, s, OAc-3, 3', 4')。

致谢 承湖南省株洲市千金药业公司李建刚先生采集样品, 本所林有润研究员鉴定。

## 参考文献

- 青海省生物研究所, 同仁县隆务诊疗所编, 1972. 青藏高原药物图鉴 (第一册). 西宁: 青海人民出版社, 228
- 谢海辉, 魏孝义, 韦璧瑜, 1994. 蒙古绣线菊化学成分的研究. 中草药, 25 (11): 569
- Zheng G C, Hatano M, Ishitsuka M O *et al*, 1990. Novel seco- and seconorsesquiterpenes having a cyclopropane ring from the Okinawa actinia *Anthopleura pacifica* Uchida. *Tetrahedron Letters*, 31 (18): 2617